

# 熱浸鍍鋅的原理與技術

施漢章

## 一、前言

金屬材料的自由能要比它以化合物狀態存在於礦物中為高，腐蝕可使精煉過後的金屬降低其自由能，以便回復到原來的礦物狀態，因此腐蝕的過程恰好與提煉的過程相反。氧化鐵為鐵礦的主要成份之一，一旦鋼鐵材料與潮濕環境接觸，就自發性地產生了水合氧化鐵，這也就是人們所熟知的鐵銹。

幾乎所有的環境對金屬材料都有不同程度的腐蝕性，例如空氣、海水、自來水、溫泉、土壤、工業大氣等石化工業設備常遭遇來自氯鹽、硫份、鹽酸、硫酸、水以及非揮發性油、汽油等有機化合物的破壞，化工廠的反應器也常發生嚴重的腐蝕問題，尤其是在高溫、高壓的生產作業中，如果不使用耐蝕材料，不但影響生產效率，而且還可能造成其它的間接損失。

根據先進國家的統計，金屬結構物如未經適當的防蝕處理，則每年因腐蝕而發生之損耗，約達國民總生產毛額之4%，其中約有20%是可經由防蝕技術而減免的。台灣地區因位處熱帶邊緣，四週環海，氣候潮濕，大氣載鹽量高，無論是使用中工程設備或庫存中的金屬材料及器械，都極易感受大氣腐蝕，工業大氣的腐蝕性尤高，鋼鐵產品之銹蝕損失更為嚴重，形成資源使用上嚴重的浪費。

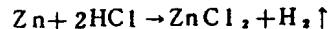
熱浸鍍鋅是美、日、歐等先進國家近年來運用很廣泛的一種金屬表面處理技術，它只要將鋼鐵結構物，浸漬於熔融狀態之鋅液中，取出後即可獲致鍍鋅鋼板或鋼管等，達到防蝕處

理的目的。熱浸鍍鋅技術業經證實是處理過程簡單，污染性甚低而產品却最耐蝕，鋅之價格較銅、錫、鎳、鉻等金屬低廉，故處理成本較其它表面技術便宜，是最經濟的防蝕技術，其製品主要用於戶外耐久性之配電塔、輸電架、橋樑結構、公路設施、民間房舍等之結構物，用途相當廣泛。

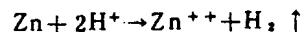
本文就熱浸鍍鋅的電化學理論及技術做一綜合性的探討，以期有關從業人員正視腐蝕問題，了解熱浸鍍鋅的功能以及在現代防蝕工程上所應享有的地位。

## 二、電化學的原理

(一) 電化學的反應—腐蝕的電化性質可用鋅在鹽酸中所遭受的侵蝕來說明。當鋅置於稀鹽酸中，立刻就會有劇烈的反應發生，氫氣放出的同時也有鋅的溶解，因而生成氯化鋅溶液，該反應是：



因為氯離子在反應中，並沒有價數上的變化。故上式可以簡化成：



就是鋅和酸溶液中的氫離子作用而生成鋅離子和放出氫氣，由上式可以看出：在反應過程中，鋅被氧化成鋅離子，而氫離子則被還原成氫氣，上式又可分開為二項反應，亦即鋅的氧化和氫離子的還原：



陽極反應是指價數的增加，或電子的產生。

陰極反應是指價數的減少，或電子的消耗。以上兩式都是部份反應式，但兩者必須同時以同樣的速率在金屬面上進行，否則金屬就自行成為一帶電體，顯然這是不可能的。因此我們得到一項重要的結論：就是在金屬的腐蝕過程中，其氧化速率應恒等於還原速率。換言之，就是電子的產生速率必須等於電子的消耗速率。

上述觀念可參照圖 1 的說明：

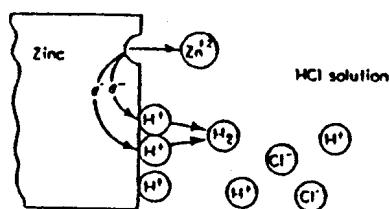


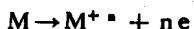
圖 1 鋅在除氯鹽酸溶液中之電化反應

這裏的鋅原子轉換成鋅離子以及兩個電子，此兩個電子立刻被氫離子的還原所消耗。在某些腐蝕的反應中，氧化反應很均勻地發生在金屬表面上，但也有一些是屬於局部性的氧化反應。

鋅在鹽酸中的腐蝕是一項電化學的反應過程；換言之，任何可以分解為氧化和還原兩個部份的反應稱之為電化反應。

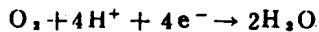
鋅在其他酸中也是一樣的，諸如硫酸、磷酸、氫氟酸和水溶性的有機酸如蟻酸、醋酸等，只有氫根離子參加作用，其他的酸根離子則不參加電化反應。

如果從氧化和還原的部份過程來看，那麼所有腐蝕可歸納成數種一般性的反應。腐蝕反應中的陽極反應，是金屬被氧化成離子，其一般表示法如下：

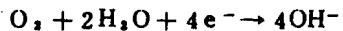


陰極反應除了氫離子的還原外，常見的還有

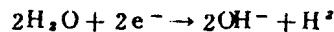
● 氧氣的還原（在酸液中）



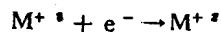
● 氧氣的還原（在中性或鹼液中）



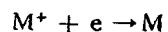
● 水的還原



● 金屬離子的還原

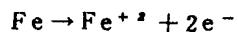


● 金屬離子的沈澱



釋放氮氣是最常見的陰極反應，因為酸性介質是常接觸的腐蝕環境，工業大氣更是常見。氯氣的還原也非常普遍，因為任何接觸空氣的水溶液都能產生這項反應，金屬離子的還原和金屬的沈澱則較少見。

以上所學的部份反應，可以用來解釋金屬的腐蝕問題，例如鋼鐵浸在大氣接觸的海水中，就導致鋼鐵的腐蝕，其陽極反應如下：



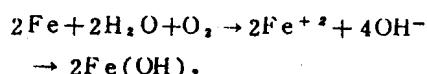
因為和空氣接觸之故，自然水中即含有溶解的氯氣，海水近於中性，因此其陰極反應為：



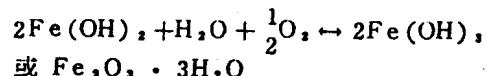
然而在除氯的溶液中，氫離子的含量只有  $10^{-7}$  gram·atom/liter。

因此，氫離子的還原在中性或鹼溶液中是十分緩慢的。

須知海水中的  $Na^+$  和  $Cl^-$  是不參加作用的。因此，鋼在海水中的腐蝕應為上兩式之和：



其中  $Fe^{+2}$  之離子半徑為  $0.67 \text{ \AA}$ ， $OH^-$  之離子半徑為  $1.32 \text{ \AA}$ ，兩者結合後即得鐵氫氧化物，但此化合物在含氯氣溶液中並不穩定，且進一步被氧化成  $Fe(OH)_3$ ，其反應式如下：



最後的生成物即為人們所熟知的鐵锈。

腐蝕的發生可包括一個以上的氧化反應和一個還原反應，例如合金腐蝕時，其成分金屬元素分別溶入溶液中，因而生成個別的離子。腐蝕也可以包括一種以上的還原反應，例如鋅在溶有空氣的鹽酸中所造成的腐蝕

，其中有兩項陰極反應是可能發生的；釋放氫氣和氯氣的還原，如圖 2 所示：

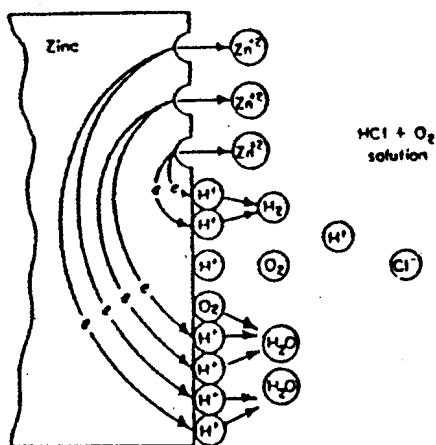


圖 2 鋅在充氯鹽酸溶液中之電化反應

在鋅的表面上有兩項電子消耗的反應，因為氧化速率和還原速率必須相等，增加總還原速率也就是增加 Zn 的溶解。因此在含氯氣的酸液中要比不含者具有較高的腐蝕性，同理，任何含有氧化劑的酸液也具有較高的腐蝕性，例如工業級鹽酸常含有鐵離子。

當腐蝕發生時，陽極反應和陰極反應是相互關聯的，因此只要設法減少其中之一反應速率就會降低腐蝕速率。上面所例舉含有雜質的鹽酸，如能除去鐵離子，則可減少該酸的腐蝕性。防止空氣和水溶液接觸，或者除去水中已溶解的空氣，可以消除溶解氯的還原反應。鐵在不含空氣的普通水或海水中不腐蝕，是因為沒有陰極的還原之故。

假如使金屬表面附着一層障礙物或吸附物，即有可能減少陽極反應或和陰極反應，因此也就阻擾了腐蝕的進行。

## (二)電化學的機構

- 類似乾電池的腐蝕現象——前面已提過，金屬腐蝕的過程是一項電化反應。在水溶液中，它類似乾電池的作用，乾電池是由碳極和鋅殼所組成，其間填有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之導電溶液。電能係由兩極間的化學反應供給，在碳極上 (+ pole) 發生還原反應

；在鋅極 (- pole) 則發生氧化反應，金屬態的鋅則轉換成水合的鋅離子， $\text{Zn}^{++} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，當流經電池的電流愈大，鋅的溶解量也就愈大。按照法拉第定律，即可以得到金屬溶解量與電流之間的關係如下：

$$\text{參與金屬反應的重量改變} = KIt$$

其中電流 I 的單位是安培，時間 t 是秒，常數 K 是電化當量 (gram/coulomb)。例如鋅的電化當量是

$$3.39 \times 10^{-4} \text{ gm/coul.} = \frac{65.38}{2 \times 96500}$$

$$( \text{因為 } \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e \Rightarrow \frac{W}{M} \times 2 \times 96500 = It )$$

一旦使電池短路，那麼幾個小時內，電池外殼的鋅就會發生腐蝕而造成穿孔。如果電池保持開路電位，即使在數年內不致遭多腐蝕，然而，鋅也會慢慢的被消耗殆盡，其主要原因是鋅中含有少量的雜質鐵，在雜質的區域內，會有伽凡尼電流流經其間，即造成鋅的腐蝕。這一類的電流，稱為局部作用電流，與此相關的電池，則稱之為局部作用電池，當然局部作用電流供給毫無用處的能量，它只把電池加熱而已。

任何金屬表面和上面所講的鋅是一樣的，也是由許多小電極組合而成，它們借著金屬體的連續性而使電極間構成網狀式的短路，只要我們保持金屬表面的乾燥，就可免除局部作用電流，腐蝕也就無從發生。換言之，局部作用電流是當金屬曝露在水、鹽、酸及鹼等溶液中所造成腐蝕的主要原因。

腐蝕反應通常發生在陽極，但如果在陰極上有鹼性反應生成物時，往往能夠使兩種性質的金屬，例如 Al、Zn、Pb 及 Sn 產生二次腐蝕，因為此類金屬在酸性或鹼性溶液中都能產生迅速的溶解。

## 2. 腐蝕電池的種類

在腐蝕反應的過程中，構成了以下的三種主要的電池：

- (1)異極電池——前面討論過的乾電池就是一例。金屬表面具有可導電的雜質，而與母體分為兩個不同的相 (phase)，也就是說一個異極電池的形狀，例如，不純的鋅銅管與鐵管連接，又如船尾的鋁青銅葉片與鋼製船身的偶合。
- (2)濃淡電池——這類電池是由相同材料的電極分別處於不同濃度的溶液中所構成，它們又可分為兩類：

- ①鹽性濃淡電池——例銅電極置於兩種不同濃度的硫酸銅溶液中，其間以半透膜分開；如圖 3 所示：

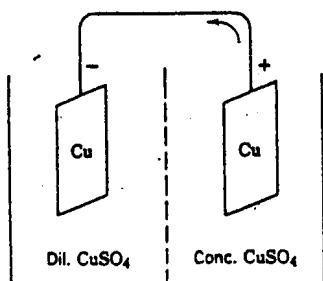


圖 3 鹽性濃淡電池

此電池一經短路，銅在稀溶液中溶解，而在濃溶液中析出。陰、陽兩極的反應在於拉平兩溶液濃度的差，當濃度均勻時，電流也就停止流動。

- ②差別充氣電池——例如，兩個置於稀 NaCl 溶液中的鐵電極，其中之一的電解液通以空氣（陰極），另一電解液則通入氮氣，目的在於排氣氮氣（陽極），其組成即如圖 4 所示：

此電池由於氧氣濃度分佈的差異而產生電位差，短路情況下即有電流流動。這一型的電池最易在金屬構件上出現，是謂為窄縫腐蝕 (crevice corrosion)，它也是造成鐵锈層下孔蝕的原因，如圖 5 所示。

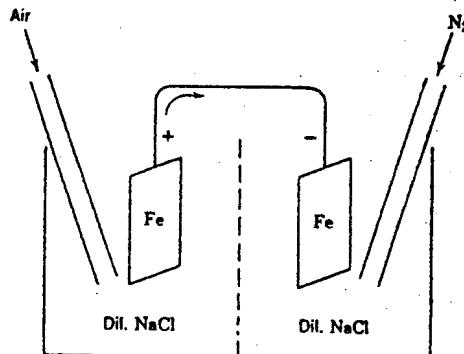


圖 4 差異充氣電池

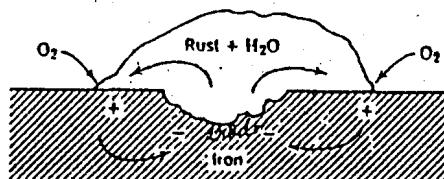


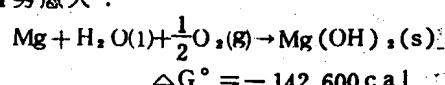
圖 5 鐵锈層下差別充氣電池之形成

- ③差異溫度電池 (Differential temperature cells)——相同材質的金屬處於相同導電液中，只有溫度上的差異，因而所構成之電池。這類電池常發生在熱交換器、鍋爐及電熱器等物件上。

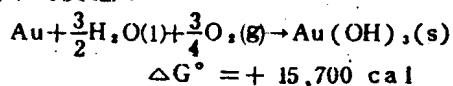
例如，在  $\text{CuSO}_4$  溶液中，處於較高溫度的銅電極是陰極，而在較低溫度的則為陽極，如使二者間成短路，則有銅在熱電極上析出；在冷電極上溶解， $\text{Pb}$  也有同樣的特性。但  $\text{Ag}$  的極性則正好相反。然而在實際環境中，造成腐蝕反應的原因可能是上述三種電池的組合。

### 3. 腐蝕趨勢與電極電位

- (1)自由能的改變：任何化學反應進行的趨勢，例如金屬镁和自然環境間的反應，即可用 Gibbs 自由能， $\Delta G$  來衡量。 $\Delta G$  的值愈負，則反應進行的趨勢愈大：



由反應所得  $\Delta G^\circ$  是一項很大的負值，表示鎂和含空氣的水溶液接觸，就有明顯的反應趨勢，然而 Au 在同樣環境中的反應：

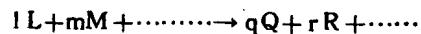


$\Delta G^\circ$  為一正值，也就是說，Au 在含氣的水中不可能形成  $Au(OH)_3$ 。

鑑於腐蝕的電化反應機構，因此腐蝕的趨勢也可以用電動勢 (emf) 來表示。因為電能是以 volt 和 coulomb 的乘積 joule 來表示，其間的關係可以  $\Delta G = - nEF$  表示之；n 是電子的數目（或化學當量），F 是 Faraday 常數 (96500 coul/chem equiv)， $\Delta G$  可從 calorie 轉換成 joule (1 cal = 4.184 joule)。因此，任何電池的 E 值愈大，其總反應趨勢也就愈大。

#### (2) Nernst 方程式：金屬電位的計算法。

基於熱力學觀點，我們可以藉反應物和反應生成物的濃度，以化學反應式導出用來表示電動勢的方程式。如下：



其中 l 代表 L 物質的 mole 數，餘此類推。此反應的  $\Delta G$  就是生成物和反應物二者間 molal 自由能之差， $G^\circ$  表示 G 物質的 molal 自由能，餘此類推

$$\Delta G = (qG^\circ_q + rG^\circ_r + \dots) - (lG^\circ_l + mG^\circ_m + \dots)$$

同理，可得每項物質在標準狀態下的 molal 自由能， $\Delta G^\circ$ ：

$$\Delta G^\circ = (qG^\circ_{\circ q} + rG^\circ_{\circ r} + \dots) - (lG^\circ_{\circ l} + mG^\circ_{\circ m} + \dots)$$

若以活度  $a_L$  表示物質 L 已校正的濃度或壓力，其中  $a = \gamma M$ ，當  $M \rightarrow 0$ ，則  $\gamma \rightarrow 1$ 。L 物質在任何狀態之自由能與標準狀態之自由能比較，兩者之差可以  $a_L$  表示如下：

$$\ell(G_L - G_L^\circ) = \ell RT \ln a_L$$

$$a_L = RT \ln a_L$$

R 是氣體常數 (8.314 joules/mole-dag)，T 是絕對溫度，將前兩式之  $\Delta G$  與  $\Delta G^\circ$  相減，則得

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_L^{\circ} \cdot a_R^{\circ}}{a_L \cdot a_R} \dots \dots$$

$$= RT \ln K$$

當平衡時，即  $\Delta G = 0$ ，又因 K 是反應平衡常數，因此

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

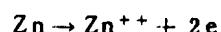
只需將  $\Delta G = - nEF$  及  $\Delta G^\circ = - nE^\circ F$  分別代入  $\Delta G - \Delta G^\circ$  式即可獲得 Nernst 方程式：

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$$

或以還原電位表示如下：

$$\phi = \phi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K$$

例如鋅之電位即可利用 Nernst 方程式計算出：



$$\phi_{Zn} = \phi^\circ_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{++}]}{[Zn]}$$

$$= \phi^\circ_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{++}]$$

$[Zn^{++}]$  代表鋅離子活度 (molality × 活性係數)；純金屬  $[Zn] = 1$ 。

$\phi^\circ_{Zn}$  稱為鋅的標準氧化電位亦即鋅與活度為 1 之鋅離子接觸時的平衡電位。為了方便，我們把自然對數換成以 10 為底的對數，再以 R = 8.314 joule/degree.mole，T = 298°C，F = 96500 coul/equ 等常數代入  $2.303 \frac{RT}{F}$  式中即得 0.0592 volt。

(3) 氢電極：因為絕對電位無法測量到，同時它的意義還在討論中，為方便起見可指定一電極之電位為標準電位，例如氫電極之氧化反應如下：



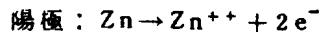
其標準電位定為 0，因此；

$$\phi^{\circ}H_2 = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]}{PH_2}$$

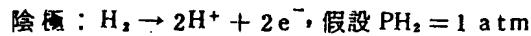
因為  $\phi^{\circ}H_2 = 0$

$PH_2$  是氫的分壓；  $[H^+]$  是氫離子的活度。

例如，由鋅與氫電極組成之電池，其中  $[Zn^{++}]$  及  $[H^+]$  為已知，我們只要量出該電極間之電動勢，即可由 Nernst 式計算出鋅電極之標準還原電位：

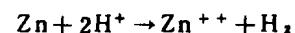


$$\phi Zn = \phi^{\circ}Zn + \frac{0.0592}{2} \log [Zn^{++}]$$



$$\phi H_2 = \phi^{\circ}H_2 + \frac{0.0592}{2} \log [H^+]^2$$

平衡電子後之總反應：



$$emf = \phi Zn - \phi H_2 = \phi^{\circ}Zn - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{++}]}{[H^+]}$$

式中之 emf 可由高輸出阻抗之伏特計測量得到，  $[Zn^{++}]$  及  $[H^+]$  為濃度已知之溶液，於是上式計算得到  $\phi^{\circ}Zn = -0.763 \text{ V}$ 。

習慣上，常以 PH 表示氫離子的活度，因此氫在一大氣壓下之電位：

$$\phi H_2 = -0.0592 \text{ PH}$$

(4) 氧電極：氧電極可用 1 鉑線浸到一含有飽和氧的電解質液中而得。此電極在腐蝕研究上特別重要，因為由氧電極所構成的差別充氣電池 (differential aeration cell) 是窄縫腐蝕 (crevice corrosion) 及孔蝕 (pitting) 反應機構的重要成因。

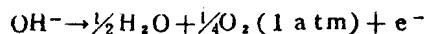
在平衡狀態下，氧電極可用下式表示



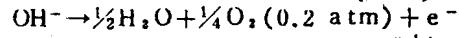
$$E^{\circ} = -0.401 \text{ V}$$

$$EO_2 = -0.401 - 0.0592 \log \frac{P\frac{1}{2}O_2}{(OH^-)}$$

例如，在水溶液中的兩個氧電極，其中一電極接觸的氧壓力為 1 大氣壓；另一電極接觸的氧壓力為 0.2 大氣壓。左邊和右邊電極的氧化電位分別為：

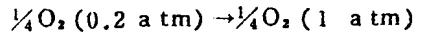


$$E_1 = -0.401 - 0.0592 \log \frac{1\frac{1}{4}}{(OH^-)}$$



$$E_2 = -0.401 - 0.0592 \log \frac{0.2\frac{1}{4}}{(OH^-)}$$

$E_1 - E_2$  得 Emf 如下式所示



$$Emf = E_1 - E_2 = -0.0592 \log \frac{1\frac{1}{4}}{0.2\frac{1}{4}}$$

$$= \frac{0.0592}{4} \log 0.2$$

$$= -0.01031 \text{ V}$$

上式的電動勢為負值，亦即  $\Delta G$  為正值，故向右的反應不能自然發生，亦即正電流應由右向左自然流動，因此左邊電極為陰極而右邊則為陽極。此顯示一事實，即任何差別充氣電池，電極接觸之氣壓力較小者則有成為陽極的傾向，而接觸較大者則成為陰極。

實際上，由於氧電極的不可逆性（特別是在鐵表面生成氯化鐵膜），因此真正的電動勢較上述理論值為小，但比兩個由鉛電極所計算的值為大。

#### (5) 電動序 (Emf) 與伽凡尼序 (Galvanic Series)

電動序是將所有金屬的氧化電位按照大小順序排列起來的，如表 1 所示。氧化電位愈正或還原電位愈負就是愈活潑的金屬。這裏我們應當注意，Emf 是純金屬與它的離子活度為 1 的溶液相接觸時所量到的平衡電位。由兩種不同金屬組成的電池，假如這兩種金屬離子的平衡活度均為 1，於是成為陽極的電極應為 Emf 上較活潑的金屬。

另一因素使得金屬的伽凡尼位置改變是由於金屬表面上有特殊表面膜的形成，尤其是在氯化性環境中。這些膜使金屬的電位朝向貴重方向移動。處於這種狀態下的金屬稱為鈍態 (passive)。因此，雖然鉻 ( $E^\circ = 0.74$ ) 和鋅 ( $E^\circ = 0.763$ ) 在 emf 系列上的位置十分接近。但在許多飽和空氣的水溶液中 Cr 的電位却近似 Ag，這是因為在 Cr 表面形成鈍態膜，鉻成為氧化電極而不再是鉻電極。因此，如果將它和 Fe 組成偶，Cr 則成為陰極而加速 Fe 的腐蝕。當 Cr 處於活態，例如在鹽酸中，上述偶聯的電極性則完全相反，亦即 Cr 變的比 Fe 活潑。許多金屬尤其是週期表上的過渡性金屬元素，它們在充氣水溶液中常呈鈍態。

所謂的伽凡尼序是把金屬材料以及合金材料，在實際環境中，按照量到電位的高低所排列起來的，如表 2 所示。在伽凡尼系上，決定金屬位置的電位，除去可逆值外，還可能包含了標定電位值，因此合金以及鈍態金屬都也包括在此系內。表 2 是各金屬材料和未污染海水接觸時的電位。其中某些金屬佔有二個位置，即活態與鈍態。然而在電動序上，却只有一個活潑的位置。反之，鈍態代表一項非平衡狀態，由於表面膜的存在，使金屬與它的離子處於非正常的平衡狀態。雖然我們知道僅有一種電動序，但伽凡尼序的種類却有很多，這是因為環境的複雜性以及表面膜各有不同所致。從表 2 中，我們可以看出不鏽鐵處於活態時則佔有較活潑的位置。

表 1 各元素之電動勢

Electromotive Force Series

Electrode Reaction	Standard Potential $\phi^\circ$ (in volts) at 25°C
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1.50
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	ca. 1.2
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0.789
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.337
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	ca. -0.2
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0.336
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0.342
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.53
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0.91
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$	ca. -1.1
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.66
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.70
$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1.80
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.05

表 2 主要工程合金在海水中之腐蝕傾向

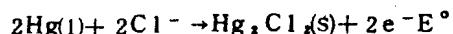
Galvanic Series In Seawater<sup>a</sup>

<i>Active</i> (Read down)	<i>Noble</i> (Read up)
Magnesium	18-8 stainless steel, type 304 (active)
Magnesium alloys	18-8, 3% Mo stainless steel, type 316 (active)
Zinc	Lead
Aluminum 5052H	Tin
Aluminum 3004	Muntz metal
Aluminum 3003	Manganese bronze
Aluminum 1100	Naval brass
Aluminum 6053T	Nickel (active)
Alclad	76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel 600) (active)
Cadmium	Yellow brass
Aluminum 2017T	Aluminum bronze
Aluminum 2024T	Red brass
Mild steel	Copper
Wrought iron	Silicon bronze
Cast iron	5% Zn-20% Ni, Bal. Cu (Ambrac)
Ni-Resist	70% Cu-30% Ni
13% Chromium stainless steel, type 410 (active)	88% Cu-2% Zn-10% Sn (composition G- bronze)
50-50 lead-tin solder	88% Cu-3% Zn-6.5% Sn-1.5% Pb (comp. M-bronze)
	Nickel (passive)
	76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel 600) (passive)
	70% Ni-30% Cu (Monel)
	Titanium
	18-8 stainless steel, type 304 (passive)
	18-8, 3% Mo stainless steel, type 316 (passive)
	<i>Noble</i> (Read up)

<sup>a</sup> F. L. LaQue, in *Corrosion Handbook*, edited by H. H. Uhlig, p. 416, Wiley, New York, 1948  
(with some additions).

#### (6) 甘汞電極 (Gallomel half-cell)

甘汞電極是實驗室中常用之標準參考電極，它包括液態汞和平衡狀況下之亞汞離子，其活度可利用甘汞 ( $Hg_2Cl_2$ ) 的溶解度來決定，其半電池之反應如下：



$$= -0.268 V$$

$$E = -0.268 - 0.0592 \log \frac{1}{[Cl^-]} \\ = -0.268 + 0.0592 \log [Cl^-]$$

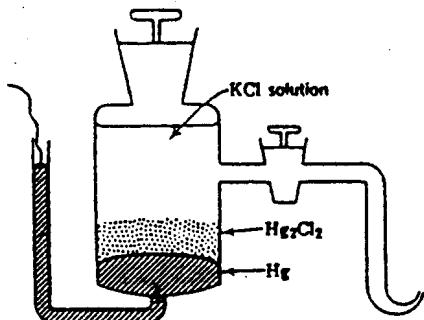


圖 6 甘汞參考電極之組成

這類電極的形式如圖 6 所示，其中由純汞覆蓋著鉑線，然後將鉑線封在玻璃內，氯化亞汞再覆蓋在汞上，氯化亞汞僅微溶於  $KCl$  溶液，亞汞離子的活度決定於  $KCl$  的濃度，因為  $[Hg_2^{++}] [Cl^-]^2$  的濃度積為一常數值，甘汞電極在不同的  $KCl$  濃度中的標準氧化電位為：

$KCl$ concen	$E$ (volt)
0.1 N	-0.3337
1.0 N	-0.2800
飽和 $KCl$	-0.2415

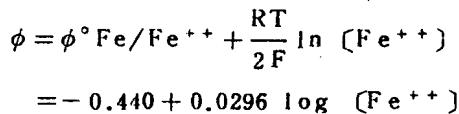
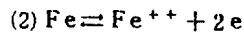
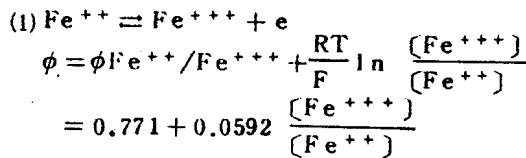
↓ (active)

飽和  $KCl$  溶液的甘汞電極準備起來較容易，但電位對溫度的反應較遲緩，0.1 N  $KCl$  電極的溫度係數最低。

#### (三) 電位——P H 平衡圖 (又稱為 Pourbaix diagram 或 $E$ —P H 圖)

電位——P H 平衡圖是以電位和 P H 分別為縱橫座標而劃分出金屬——金屬離子——金屬氧化物——金屬氫氧化物等領域之

等溫相圖。例如在  $FeH_2O$  的電位—P H 平衡圖中，由圖 7 我們發現每一成份物，如  $Fe^{++}$  僅能存在於一熱力安定之範圍內，圖中圍繞住小塊之線條代表  $Fe^{++}$  和其它不同狀態之鐵，彼此間的一項平衡。我們首先來考慮圖中的橫線部份，在  $25^\circ C$  時我們得到二項平衡：



(1) 和(2) 均為半電極反應，它們的電位應遵照 Nernst 方程式並決定於有關離子的濃度。因此在上式的反應式中，沒有質子  $H^+$  的存在，只涉及到電子。因此，電位與 P H 值無關，於是在平衡相圖中，構成水平線的部份

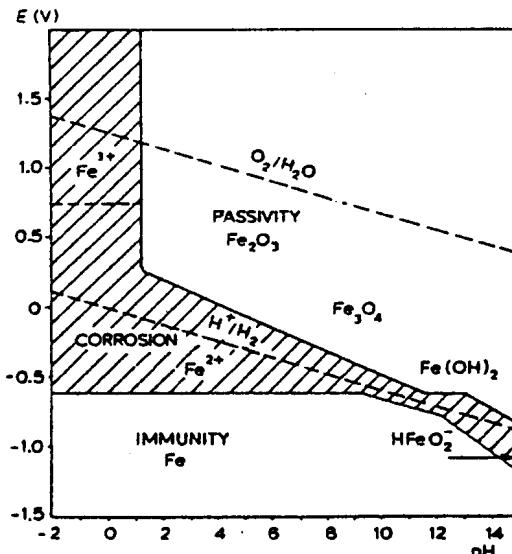
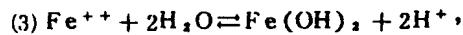


圖 7  $Fe-H_2O$  之  $E$ -P H 平衡圖

圖 7 的垂直線代表下式的平衡



$$[\text{Fe}^{++}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14.29}$$

圖中之斜線部份為腐蝕區。

按照質量作用定律，與其固相呈平衡狀態之  $\text{Fe(OH)}_2$ ，有一定之濃度，即  $\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{H}^+]^2} = K \cdot 10^{-14.29}$ ，這裏沒有氧化反應。因此，方程式中也就沒有用來平衡的電子；當然也就沒有這項反應的半電極電位。但離子的濃度却遵照溶度積的規則，我們已經知道  $(\text{H}^+)$  與  $(\text{OH}^-)$  有下列的關係：

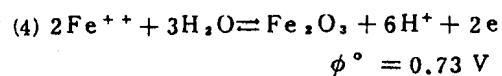
$$\log [\text{OH}^-] = \text{PH} - 14$$

於是將(3)式重新整理，即得到：

$$\log [\text{Fe}^{++}] = 13.29 - 2\text{PH}$$

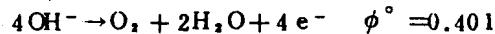
此式完全決定於 PH 值，因此就是圖中的垂線部份。當  $[\text{Fe}^{++}] = 1$ ，垂線在  $\text{PH} = 13.29/2 = 6.65$  處，每當  $[\text{Fe}^{++}]$  增加或減少十倍時，PH 則向左或向右移動 0.5 PH 值。

平衡圖中的斜線部份，則同時涉及電子（氧化）和  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$ ，例如：



$$\begin{aligned} \phi &= \phi^\circ \text{Fe}^{++}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3RT}{F} \ln [\text{H}^+] \\ &\quad - \frac{RT}{F} \ln [\text{Fe}^{++}] \\ &= 0.73 - 0.177 \text{ PH} - 0.0592 \log [\text{Fe}^{++}] \end{aligned}$$

此圖還包括兩條斜向虛線，他們分別代表：

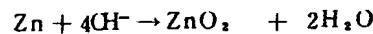
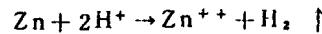


$$\phi = 1.23 - 0.0592 \text{ PH}$$



上面的一條線是氯線 (oxygen line)，在線上的區域內，氯能由電極上釋放出；下面的一條叫氫線 (hydrogen line)，在該線以下的區域內，水能釋放出氫；在此兩虛線間是水的安定區域。同時在此範圍內的某一電位和 PH，也是主要腐蝕發生的區域。

由於鋅是兩性金屬元素，它能在酸液中和鹼液溶解，只有 PH 介於 8 與 12 之間有  $\text{Zn(OH)}_2$  出現，不論在酸或鹼性環境中都有氯氣的釋放，它們的電化學反應分別如下



Zn 的平衡電位是  $-0.763 \text{ V}$ ，而 Fe 的平衡電位是  $-0.440 \text{ V}$ ，因此，Zn 的電位較 Fe 活潑，可以陰極保護鋼，這就是鍍鋅鋼板或鍍鋅鋼管之所以耐蝕的主要原因。Zn /  $\text{H}_2\text{O}$  之 E - PH 平衡圖即如圖 8 所示，其中斜線部份為腐蝕區。

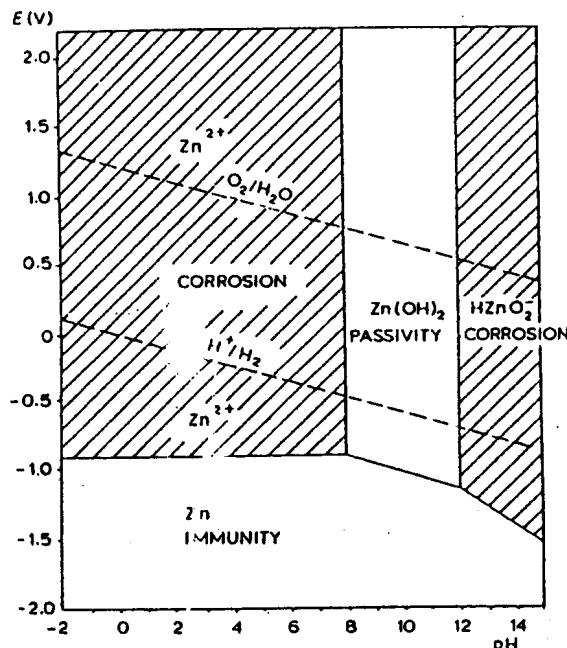


圖 8 Zn/ $\text{H}_2\text{O}$  之 E-PH 平衡圖

### 三、極化與腐蝕速率

我們現在來考慮一項電池，它是由於  $\text{Zn SO}_4$  溶液中的 Zn 和在  $\text{CuSO}_4$  溶液中的 Cu 所構成的 Daniell 電池。Cu 與 Zn 間連接可變電阻，然後串聯一安培計及並聯一伏特計。如圖 9 所示。在沒有電流通過時，Zn 與 Cu 間的電位差約為 1 volt。

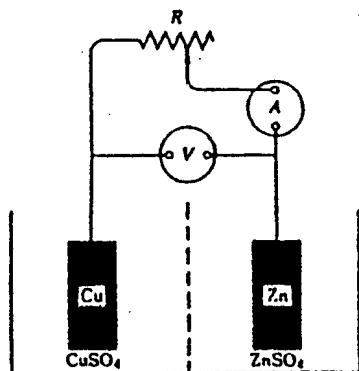


圖 9 受極化的銅一鋅電池

假如允許一小電流通過外在的電阻，於是我們量到的電位差就低於未通電流前的 1 volt，這是因為 Cu 與 Zn 彼此極化之故，當電流愈增加，電壓就繼續下降，在完全成為短路時，就有最大的電流通過，此時兩極間之電位差幾乎達到零值。淨電流對 Daniel 電池的電壓的影響可以 Cu 和 Zn 的個別電位 ( $\phi$ ) 和總電流 (I) 來表示，如圖 10 所示，電池中之電壓是  $b - e$ ，它等於電流 I，乘以外在的電阻  $R_m$  加上內在電解質之電阻  $R_e$  之總和，亦即  $I \cdot (R_m + R_e)$ 。當短路時，電流獲得最大值  $I_{max}$ ，此時  $R_m$  可以忽略不計，兩極間之電位差也下降到一最小值，亦即  $I_{max} \cdot R_e$ ，此處極大電流值相當於  $\frac{65.38}{2} \frac{F}{F}$  克，亦即每秒鐘 Zn 所腐蝕的量。陰極上的反應是同樣化學當量的 Cu 在陰極上析出。如果我們能利用某種方法降低 Zn 與 Cu 的極化或兩者的極化都予以降低，於是 Zn 的腐蝕速率即能超過相當於  $I_{max}$  的腐蝕速率。由於 a b c 或 d e f 斜率的減小，因此兩者相交於更高的電流位置。同理，任何因素能使極化增加，則減少電池中的電流，也就減少 Zn 的腐蝕速率。

實際金屬腐蝕的情況和上面討論的短路電池是完全一樣的。我們所量到的電位就是極化了陽極與陰極的共同電位，這電位稱之為腐蝕電位，並以  $\phi_{corr.}$  表示；極大的電流值， $I_{max}$ ，稱之為腐蝕電流，並以  $I_{corr.}$  表示。從法拉第定律得知陽極的腐蝕速率與  $I_{corr.}$  成比例，因此單位面積的腐蝕速率可以電流密度來表示。

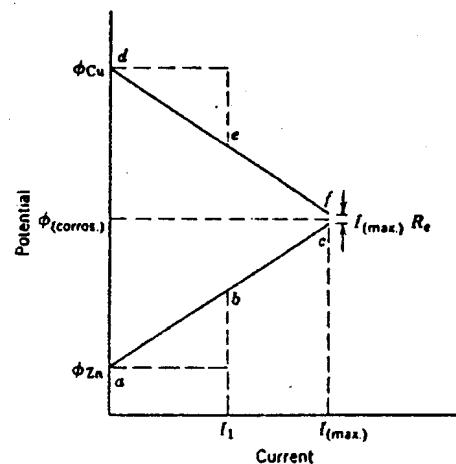


圖 10 銅一鋅電池極化圖

#### 四、熱浸鍍鋅及一般表面處理

##### (一) 一般金屬鍍層的原理及分類

將金屬表面予以加工處理以改善其性質，延長使用年限，為一歷史悠久之重要工程技術。利用表面處理技術，可於金屬表面上覆蓋一層保護膜，以增進耐蝕性、耐磨性、潤滑性、可焊性，並可以促進底材與橡膠或油漆間之附著力，防止鋼材熱處理時滲碳等。

金屬塗層加工方法，常見者有：

1. 热浸法 (hot dip) 低熔點之金屬可將其加熱至熔融後，將欲鍍物件浸入其中然後取出，表面即會沾上一層金屬膜。常見之馬口鐵（錫鍍於鐵上），白鐵皮（鋅鍍於鐵上）多採用此法。
2. 電鍍 (electroplating) 這是施加金屬膜最普通之方法。它是利用電解還原的化學作用將溶液中之金屬離子還原為金屬態鍍著在底材上。
3. 金屬噴敷 (metal spraying) 在高壓空氣下，將液態金屬噴灑在欲被保護之金屬面上，通常在塗層上再加一層樹脂，填滿孔隙，增加塗層的保護作用。本法可施用在任何形狀之面上。
4. 塗入法 (cementation) 這是在高溫下，將金屬粉末和適當之熔劑混合，使金屬擴

散到底層欲被保護之金屬面上。Al 和 Zn 的塗層，均可借此法獲得。塗層亦可用氣相反應法獲得，例如  $\text{CrCl}_3$  在  $1000^\circ\text{C}$  中通過鋼面，即可留下含有 30% Cr 之 Cr-Fe 合金表面層。

5. 無電鍍法 (electroless plating) 這是利用化學還原作用，無需通電即可將金屬離子還原鍍者在底材上。一般俗稱之塑膠電鍍即屬此。

金屬塗層均含有相當程度之孔隙度，此外，還有可能因磨損而露出底層金屬，因而形成局部作用電池，造成腐蝕。金屬塗層按其電化特性又可分為兩大類：

(1) 貴重塗層 (noble coating) 即鍍層金屬較底層欲保護之金屬材料為貴重，一旦導電液墮入鍍層金屬上的缺陷內，進而與底層金屬接觸，即產生伽凡尼電池作用，使得底層金屬溶解，圖 11(a) 即屬此型之塗層。因此減少缺陷的數目及其口徑尺寸，可以延緩電解液的進入；通常增加鍍層厚度，或在被覆上再加一道漆，如此可以封閉更多的缺陷，也有在鍍層上加一層低融點的金屬，例如在鋼的鎳鍍層上，再上一層鋅或錫，則可能更有效的封密鍍層上的針孔等缺陷。

(2) 樂性塗層 (sacrificial coating) 即鍍層金屬較底層金屬為活潑，於是伽凡尼電流由鍍層流出，通過缺陷處的電解液，再流進底層金屬，結果使得鍍層金屬溶解而保護底層金屬，例如圖 11(b) 之鍍鋅鐵片即利用此原理防蝕。此例中的缺陷數目多寡就沒有貴重性被覆上的那麼重要。當然，塗層愈厚，陰極防蝕的有效時間也就愈長。底層金屬受到陰極防蝕的範圍，要看環境水溶液的導電性，例如置於導電性良好海水中之鍍鋅鋼片，鋅則有能力保護到好幾公尺範圍內之鋼，使免於銹蝕。

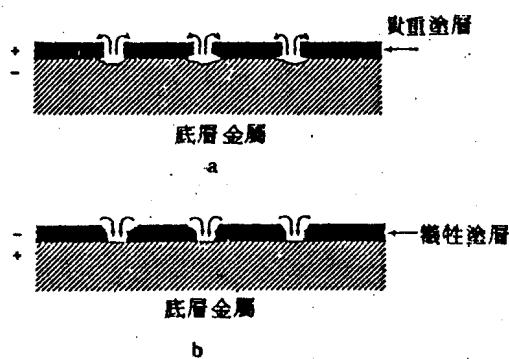


圖 11 (a) 貴重塗層及(b)犧牲塗層缺陷處之腐蝕電流方向

## (二) 幾種特殊金屬鍍層：

1. 鎳塗層：通常可由電鍍法獲得。有時可直接在鋼面上鍍 Ni，或以 Cu 做中間再鍍 Ni 可減少 Ni 的用量並降低孔隙度。塗層厚度當視所處環境之腐蝕而定，室內所需厚度約為  $0.3 \sim 0.5 \text{ mil}$ ；室外約  $0.8 \sim 1.5 \text{ mil}$ 。化學工業上的 Ni 塗層厚度需達  $1 \sim 10 \text{ mil}$ 。Ni 在工業大氣中特別容易形成一層呈霧狀的鹼性  $\text{NiSO}_4$  腐蝕生成物，致使 Ni 之反射率降低，只要再鍍一層  $0.01 \sim 0.03 \text{ mil}$  之 Cr 即可抑制霧狀之生成，這層 Cr 又稱為 Chrome plate，其主要組成仍為 Ni。

2. 鉛塗層：利用熱浸或電鍍可將 Pb 塗覆到鋼面上。在熱浸法中，還可滲入少量之 Sn 可增進 Pb 與鋼之結合，Sn 含量超過 20% 以上之鍍鉛錫鋼板 (terne plate)，顏色較暗，對大氣有良好之耐蝕性，常用在屋頂上以及油箱內襯防止殘餘水份之腐蝕，但在土壤內的耐蝕性並不佳。由於 Pb 具有毒性，因此不宜於用做家庭器皿。

3. 鋅塗層：幾乎全由電鍍法獲得。Cd 與 Fe 間的電位差不大，因此 Cd 對鋼的保護作用隨塗層缺陷的多少及大小而迅速的下降。雖然 Cd 的價格較 Zn 為高，但 Cd 能長時間的保持金屬的光澤，因此常用在電子材料的裝備上。Cd 塗

層對大氣凝聚水份及鹽份有較好的耐蝕性，除此之外，並不比同厚度之 Zn 塗層為佳。Cd 塗層能耐強鹼的腐蝕，在稀酸或含氯的水溶液中，它與 Zn 一樣地遭到腐蝕。Cd 鹽具有毒性，因此不應與食物接觸。

4. 錫塗層：多由電鍍法獲得。電鍍法較熱浸法容易獲得厚度均勻之鍍層，厚度也便於控制。由於錫鹽不具毒性，因此鍍錫鋼片（亦稱馬口鐵），多用做飲料及食物罐頭的材料。罐頭外部的馬口鐵與大氣接觸，Sn 沒有 Fe 沾染，因此構成腐蝕電池的陰極。內部的極性轉變，是因為  $Sn^{++}$  與食品中的某些成份結合成錯離子，減少  $Sn^{++}$  的活度，因此使得 Sn 的腐蝕電位朝向活潑方向移動。

Sn 是兩種金屬元素，對酸及鹼均起作用，但對中性環境具有良好的耐蝕性能，因此多年來，Sn 一直用在蒸餾水的系統中。

Sn 在非氧化性稀酸溶液（例如 HCl 或  $H_2SO_4$ ）的腐蝕速率決定於該酸液之氧含量，氧在 Sn 面上的過電壓甚高，因此由於氧的釋放而造成的腐蝕受到抑制，例如在除氣的醋酸溶液中，Sn 的腐蝕速率很低。Sn 在濃 NaOH 液中因錫酸鈉之形成而腐蝕。Sn 在酸溶液中的腐蝕速率則隨空氣之含量而增加，例如在室溫含空氣之果汁中，量得 Sn 之腐蝕速率為  $1 \sim 25 \text{ mdd}$ ，但溫度升高至沸點後之腐蝕速率為室溫時之 10 倍以上，由此顯示出溫度對腐蝕速率之效應。

5. 鎆塗層：Cr 之電鍍付諸實用為時不久，為一般電鍍後起之秀。裝飾用鎆之電鍍係將底層金屬鍍以中間 Cu 及 Ni，然後再鍍以極薄之 Cr，則表面光亮而耐蝕。硬 Cr 係將較厚層 Cr ( $0.2 \sim 0.4 \text{ mm}$ ) 直接鍍於底層金屬之表面，因電解

時操作於較低溫水溶液中，很少影響底層金屬之組織，且所產生鍍層平滑而緊附於底層金屬之上，利用鎆之硬度及其它特性可增進底層金屬之機械及化學性質。

6. 鋁塗層：大部份是由熱浸法或噴敷法得到。熱浸法用的熔融 Al 中常含有 Si，目的是減少熱浸所生之脆性金屬間化合物層。由熱浸法獲得之 Al 塗層在適度高溫環境下具有耐氧化的能力，它們也常被用做防止空氣腐蝕的材料，但是 Al 塗層的成本較 Zn 為高，因此在實用上受到限制。Al 在軟水中的電位較 Fe 為貴重，因此屬於貴重塗層，但在海水中或其它如  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  環境中，則 Al 較 Fe 為活潑，Al 屬於犧牲塗層，因此能陰極保護底層之鋼

由噴敷法所得之 Al 塗層，通常還使用一層有機漆覆蓋其上，以延緩鐵銹的生成。通常噴敷之 Al 塗層厚度為  $3 \sim 8 \text{ mil}$ 。在工業大氣的試驗結果發現，3 mil 厚度之噴敷層之平均壽命為 12 年，而由其它諸法所得之 Zn 塗層只有 7 年。

滲透塗敷 (cemented coating) 即將 Al 粉、 $Al_2O_3$  粉混和並滲入少量之助熔劑  $NH_4Cl$  在  $1000^\circ C$  之氮氣中變成含 Al-Fe 合金之表層，該塗層有促進耐高溫氧化 ( $850 \sim 950^\circ C$ ) 的能力以及含硫大氣如煉油廠之耐蝕能力。然而 Al 滲透塗敷對耐水溶液性之腐蝕則無用途。Al 滲透塗敷可保護氣輪機葉片，防止高溫氧化。

鋅與鐵組成伽凡尼偶後，一旦遇到腐蝕的環境，即因電池的作用，鋅與鐵分別組成了該電池的陽極和陰極，因鋅的溶解而終止了鐵銹的生成，這項伽凡尼電流遠較鐵的腐蝕電流為低，迫使鐵的腐蝕速率降至最低程度。其電流與電壓的關係如圖 12 所示。

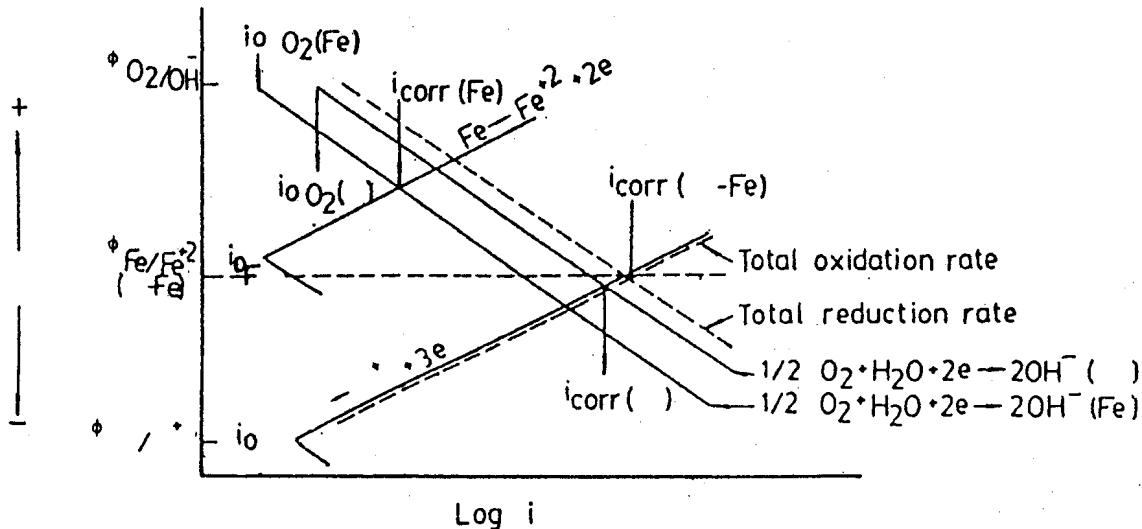


圖 12 鋁與鐵的伽凡尼耦合系統圖

### (三) 热浸鍍鋅的機構

裝飾性電鍍及一般油漆層在戶外大氣曝露下，保護鋼鐵底材之壽命約 1 至 2 年，與熱浸鍍之保護期限相差甚多，根據日本的資料顯示，熱浸鍍鋅鋼片附著量 600 g/m<sup>2</sup> 在各類腐蝕環境之耐蝕年限如表 3 所示：

表 3 热浸鍍鋅附著量為 600 g/m<sup>2</sup> 時，在各類腐蝕環境中之耐蝕年限

環 境	耐 蝏 年 限 (年)
工 業 區	11
都 市	32
海 洋	50
鄉 村	62

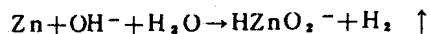
由此顯示鋼鐵結構材料在戶外的防蝕以熱浸鍍鋅為優良，它最具有長期經濟效益。此項結果亦說明了工業區的大氣最具腐蝕性。因此如何改良鍍層品質是當前的重要課題。開發 5% Al-Zn 合金之熱浸鍍鋅受到廣泛的重視就是一例。

利用熱浸法或電鍍可得到鍍鋅鋼片，兩者統稱為鍍鋅法 (galvanizing)。由電鍍所得 Zn 塗層之延性較佳。由熱浸法所得者

，在 Zn 與 Fe 間有金屬間化合物 (intermetallic compound) 生成，因此性脆。可能由於金屬間化合物之特殊電位或 Fe 進入 Zn 層，因而使得熱浸法所得之 Zn 塗層具有較好的耐孔蝕性，除此外，兩者的腐蝕速率是相差不多的。因此，在 Zn 層中滲入 5% ~ 8% Fe 要比純 Zn 的小孔出現數減少很多。熱處理鍍鋅鋼片，可獲得含量超過 15% Fe 之鋅膜，並能增加在工業大氣中使用年限。但熱處理提高成本很多，因此並不合算。

Zn 塗層對農村大氣和海洋大氣都有很好的耐蝕力，1 mil 厚的 Zn 鍍層在郊區能用 11 年，在海洋大氣中只有 8 年，在工業大氣中只有 4 年，由此可見，Zn 對污染空氣所含硫酸是十分敏感的。

由圖 13 得知，Zn 在 pH 7 ~ 12 的水溶性環境的腐蝕速率最低，在酸性或鹼性環境中的腐蝕，主要是靠氯氣的釋放。pH > 12.5，Zn 則生成可溶性之鋅酸鹽，並按照下式的反應進行



Zn 塗層在海水中能有效的防止鏽蝕，每 1 mil 的厚度約相當一年的壽命，因此，

5 mil 的厚度可以 5 年不讓鐵銹發生。

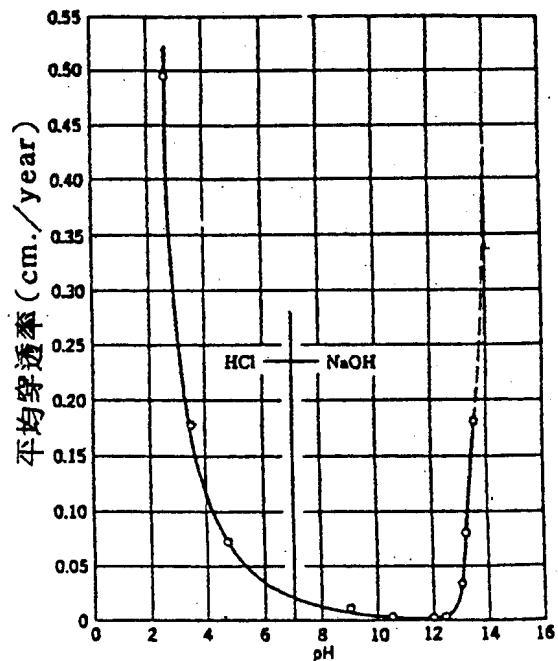


圖 13 pH 對 Zn 在充氣溶液 ( $30^{\circ}\text{C}$ ) 之腐蝕作用

在含空氣的水中，溫度超過  $80^{\circ}\text{C}$ ，Zn Fe 能發生極性轉變，使得 Zn 壓失其犧牲塗層之特性，而成貴重塗層，因此使得底層的鋼產生孔蝕。同時水中含有高量的碳酸及硝酸鹽，易於產生極性轉變，但在含高量的氯化物或硫酸鹽的水溶液中則極性轉變的趨勢降低。在完全除氣的水溶液中，不論溫度之影響如何，均無極性轉換之虞。在一項 15 年使用後的結果顯示，鍍鋅鋼管的平均溫度在  $46^{\circ}\text{C}$  (高溫可達  $80^{\circ}\text{C}$ ) 的環境中證實了鋼管的蝕孔深度比沒有鍍鋅的鋼管要深  $1.2 \sim 2$  倍，換言之，鍍鋅鋼管的壽命要短很多。然在普通室溫條件下的水中，鍍鋅鋼管的蝕孔深度只有未鍍鋅鋼管的  $0.4 \sim 0.7$  倍。

鍍鋅鋼材極性轉變的原因是由於  $\text{ZnO}$  的生成， $\text{ZnO}$  是半導體材料擁有很多貴重的電位，在含氯之水溶液中即構成了氯電極，其電位遠較 Zn 及 Fe 為貴重，反而使 Fe 趕反腐蝕。

#### 四熱浸鍍鋅之冶金結構

鋼材浸於熔融的鋅浴內，溫度均控制在  $460^{\circ}\text{C}$ ，鋅與鐵會因接觸產生擴散，在擴散層內，鋅鐵的比例逐漸改變，形成各種合金層，至於鍍層內合金的種類則可參考圖 14 來了解，愈靠近鐵材者，鐵的比例愈高，外層則鋅的比例愈高。由圖 14 得知鐵材向外依序可能生成  $\gamma$ ， $\delta$ ， $\zeta$  及  $\text{Zn}$ 。

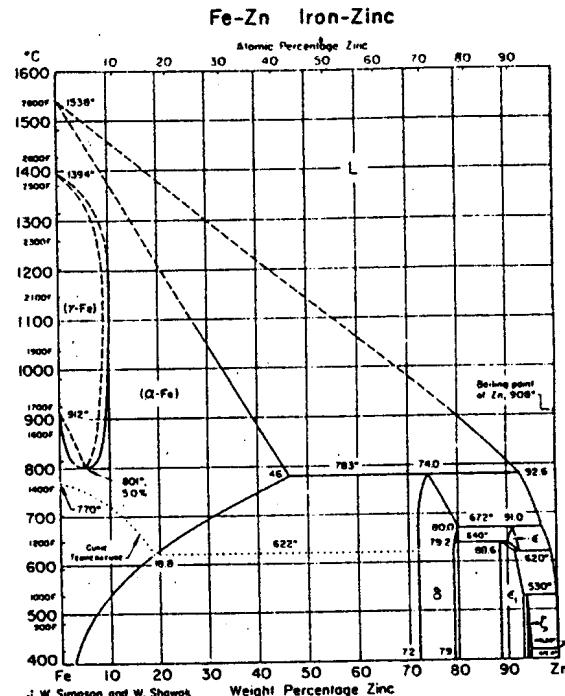


圖 14 鐵鋅平衡相圖

此合金層之硬度比純鋅及鐵材為高，附着性良好，雖經擦撞，但不易受損傷。

由研究結果顯示， $\zeta$  層是與熔鋅直接接觸的，在浸鍍過程中最先完成，一旦  $\delta$  層生成後， $\delta$  層成長的速度較快在高溫時，可能只有很薄的一層  $\zeta$  合金，也有可能因為  $\text{FeSi}$  的形成，提供  $\zeta$  相的成核位置，促進  $\zeta$  相的生長，因此合金的分佈情況往往受到溫度，底鋼成份種類而影響到鍍層的品質，惟在實際生產技術上，必須要有精確的溫控，鋼材的前處理及管理，方能生產良好的品質。

近年來在國外尤其是日本，熱浸鍍鋅產品傾向於大形物件的處理，橋樑結構物件即為一例，並逐漸推廣於其它的大型工程結構體。熱浸鍍鋅最重要的優點有：

1. 它沒有像電鍍工業所引發的公害問題。
2. 它能均勻鍍着於形狀複雜之內面。
3. 它能形成合金層，使鍍層有良好附着性。
4. 合金層質硬並具有較高的電位，因此它耐磨、耐蝕。

熱浸鍍鋅主要的缺點在於：

1. 基材容易產生變形。
2. 比較不耐工業大氣及海洋大氣的腐蝕。
3. 鍍鋅鋼槽的破壞造成損失。

## 五、表面處理

良好的表面前處理包括兩個主要的過程：

### (一)除油漬：

礦油、石油精、酒精、醚、氯化物溶劑等，可用浸漬法或噴霧法施加於金屬表面上，其中以 Stoddard 溶劑最為理想，其着火點(40~55°C)相當高，而且不具毒性。

氯化物溶劑雖然不着火，但有毒性，並可能在金屬表面留下殘餘的氯化物，以後易發生腐蝕。鹼性水溶液能去除表面油性污染物，比使用溶劑還便宜且較安全，但要除掉重油或碳化油，則效果較差，比較恰當的溶

液應含有下列物質中的一種或多種： $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaOH} \cdot n\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、硼砂，有時也用焦磷酸鈉或偏磷酸鈉和潤滑劑。最後在水中及稀薄鉻酸磷中洗淨金屬表面的鹼性物質，使油漆易於附着，以及可暫時防銹。

### (二)除鐵銹屑：

銹和銹蝕可用酸洗(pickling)或噴砂法(sandblasting)除掉酸洗：要清潔的金屬可在65到90°C間，浸到含有酸洗抑制劑中(例如：3~10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )，即使金屬表面的氧化物被溶解。有時加氯化鈉於硫酸中或在低溫下單獨使用HCl。也有在90°C下，使用10到20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，雖然此法比較貴，但能在鋼的表面上產生磷酸鹽的薄膜，有助於油漆的塗附。經酸洗後之物件，最後要在稀薄之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中洗過，以清除對油漆壽命有害的殘餘氯化物和硫酸鹽。

噴砂法：此法可由高壓空氣鼓風機帶動砂粒等質點除銹。

其他除掉銹膜的方法有用氯化炔焰，將表面突然加熱，使銹膜剝落。風化幾星期或幾個月，也可能將銹皮打掉，然後進一步用線刷除銹，但這些方法比酸洗或噴砂法要差。